

## PCT INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

09581560

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 19 October 1999 (19.10.99)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0050/048714	
International application No. PCT/EP98/08383	International filing date (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)

## 1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant      ☒ the inventor      ☐ the agent      ☐ the common representative

## Name and Address

BRUCHMANN, Bernd  
Giselherstrasse 79  
D-67069 Ludwigshafen  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person      ☐ the name      ☒ the address      ☐ the nationality      ☐ the residence

## Name and Address

BRUCHMANN, Bernd  
Bahnhofstrasse 58  
D-67251 Freinsheim  
Germany

## State of Nationality

DE

## State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

## 3. Further observations, if necessary:

## 4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office      ☐ the designated Offices concerned  
☐ the International Searching Authority      ☒ the elected Offices concerned  
☒ the International Preliminary Examining Authority      ☐ other:
The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Céline Faust

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



# PATENT COOPERATION TREATY

EO/US  
PCT/EP98/08383

09581566

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 22 July 1999 (22.07.99)	
International application No.: PCT/EP98/08383	Applicant's or agent's file reference: 0050/048714
International filing date: 18 December 1998 (18.12.98)	Priority date: 16 January 1998 (16.01.98)
Applicant: BRUCHMANN, Bernd et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
02 June 1999 (02.06.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--



## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/048714	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/08383	International filing date (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)	Priority date (day/month/year) 16 January 1998 (16.01.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 18/78		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED  
FEB - 8 2001  
TECHNOLOGY CENTER 1100

Date of submission of the demand 02 June 1999 (02.06.99)	Date of completion of this report 17 February 2000 (17.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/08383

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-9, filed with the letter of 14 January 2000 (14.01.2000),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:





## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/08383

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Reference is made to the following documents:

D1: DE-A-42 29 183 (BASF)

D2: US-A-5 290 902 (Jacobs et al.).

- Document D2 describes the preparation of polyisocyanates with isocyanurate groups, in which IPDI is partially trimerised in the presence of an aliphatic alcohol (see D2, columns 16/17, Claims 1-4 and 7-9, and columns 9/10, polyisocyanates 1-6). The alcohols used include compounds such as cyclohexanol, <sup>t</sup>bu-substituted cyclohexanol or cyclohexyl-substituted butanol (cf. D2, column 6, lines 5-9). Reference is also made to the coatings or coating agents as per Examples 5, 10 and 11 of document D2; cf., in particular, columns 13/14, Tables 4 and 5, and column 15, Table 6.

The subject matter of Claims 1 and 5 of the present application differs from the disclosure in D2 in that special monoalcohol and diisocyanate components among those listed in D2 are selected. Moreover, their quantitative proportion is selected such that the proportions of each component lies within the claimed range.



The claimed subject matter therefore appears to be novel (PCT Article 33(2)).

The same differences also apply to coating agents, coatings or methods for coating objects in which mixtures as per the present Claim 1 are used (cf. Claims 7-9).

2. The problem addressed by the present application (Claims 1 and 5) should be considered to be that of providing isocyanate mixtures (hardeners) with improved properties, for example workability or use properties.

As can be seen from the examples (e.g. owing to the viscosity of the products obtained), this problem was solved by using the mixtures defined in Claim 1; cf. page 9, Example A.2 (NCO-component based on IPDI alone) in comparison with page 11, Table 1, Example 4 (NCO-component based on HDI alone, both components containing the same proportion of monoalcohol).

The available prior art would not prompt a person skilled in the art of paints to modify the isocyanate component (increasing the allophanate and at the same time lowering the isocyanurate proportion).

Consequently, Claims 1, 5 and 7-9 appear to involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

3. Claims 2-4 and 6 are dependent on the above claims and therefore likewise meet the PCT novelty and inventive step requirements.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/08383

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
US-A-5 789 519	04 August 1998 (04.08.1998)	12 April 1996 (12.04.1996)	--

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

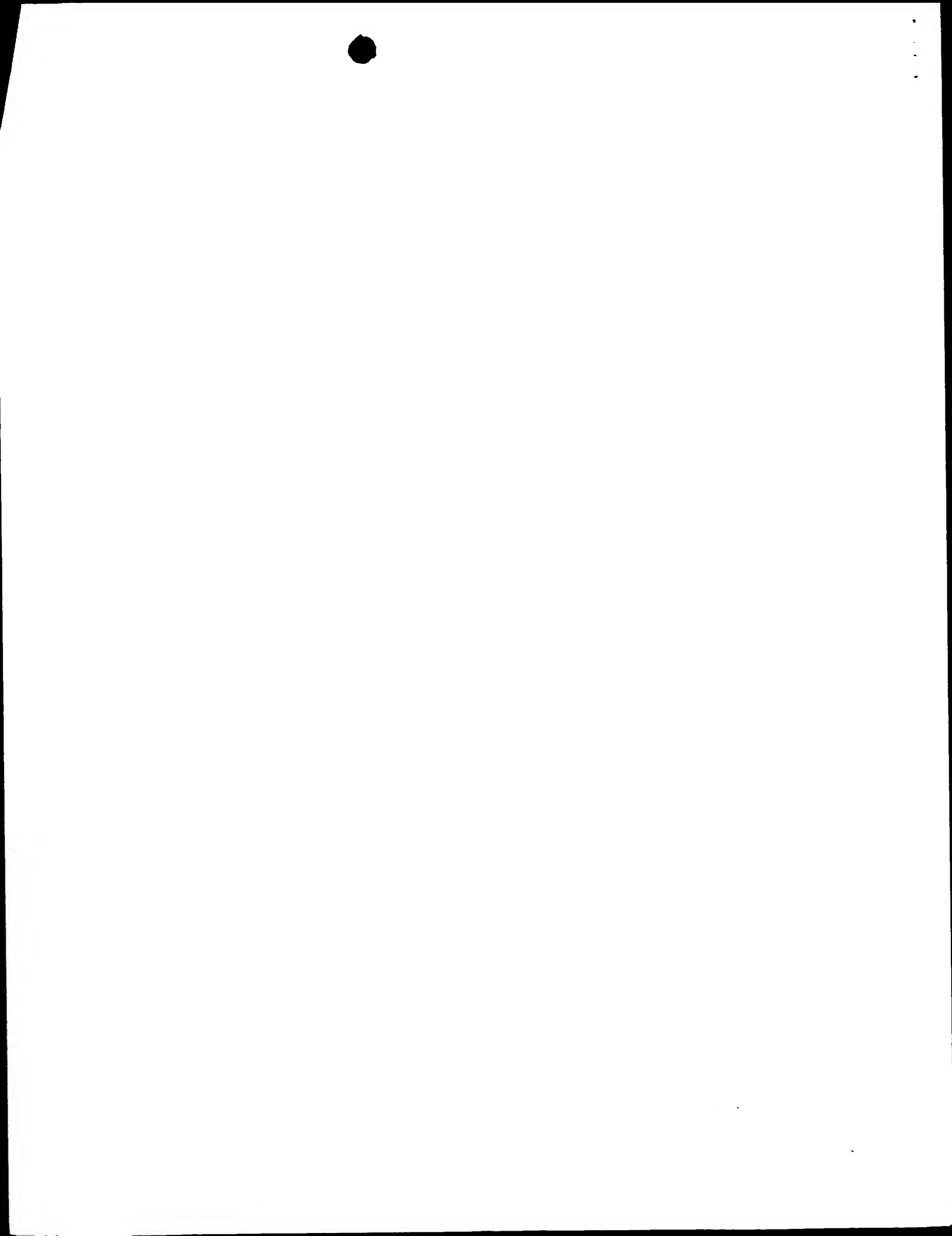


**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- (1) The description does not mention the feature of Claim 10 whereby the coating composition is applied within 12 hours. Therefore, contrary to PCT Article 6, the claim is not supported by the description.
- (2) Contrary to PCT Rule 5.1(a)(iii), the description is not in line with the claims.

In particular, the description contains embodiments that are not covered by the present claims. This contradiction between the claims and the description raises doubts about the subject matter for which protection is sought, and for this reason the claims are not clear (PCT Article 6).





VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/048714</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 98/ 08383</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>18/12/1998</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>16/01/1998</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/78 C09D175/04 C08G18/79 C08G18/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US 5 789 519 A (SLACK WILLIAM E ET AL) 4. August 1998 siehe Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 6, Zeile 18 siehe Beispiele 9-11; Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,2,4,21 ---	1-4,7,9, 10
A	EP 0 535 483 A (MILES INC) 7. April 1993 siehe Seite 2, Spalte 2, Zeile 49 - Seite 5, Spalte 7, Zeile 6 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1,5,10 --- -/-	1,3,7-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 290 902 A (JACOBS PATRICIA B ET AL) 1. März 1994 siehe Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 8, Zeile 17 siehe Beispiele 1,2,5 siehe Ansprüche 1-3,13 -----	1,3,7,9
A	DE 42 29 183 A (BASF AG) 3. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 59 siehe Beispiel XI; Tabelle II siehe Ansprüche 1,3 -----	1-3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08383

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5789519	A	04-08-1998	CA	2187124 A	13-10-1997
<hr/>					
EP 0535483	A	07-04-1993	CA	2097373 A	01-12-1994
			DE	69210932 D	27-06-1996
			ES	2087386 T	16-07-1996
			US	5444146 A	22-08-1994
			DE	69210932 T	02-10-1996
<hr/>					
US 5290902	A	01-03-1994	CA	2125237 A	23-12-1994
<hr/>					
DE 4229183	A	03-03-1994	AT	151791 T	15-05-1997
			CA	2105325 A	03-03-1994
			DE	59306163 D	22-05-1997
			DK	585835 T	20-05-1997
			EP	0585835 A	09-03-1994
			ES	2099875 T	01-06-1997
			JP	6157709 A	07-06-1994
			US	5369207 A	29-11-1994
			ZA	9306431 A	01-03-1995
<hr/>					





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 21 FEB 2000

WIPO PCT



### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/048714	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/08383	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 18/12/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 16/01/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G18/78		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - ☒ Grundlage des Berichts
  - ☐ Priorität
  - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  02/06/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  17.02.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Seiberlich, P  Tel. Nr. +49 89 2399 8663 



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/08383

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-13                      ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-9                      eingegangen am                      18/01/2000    mit Schreiben vom                      14/01/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:  
☐ Ansprüche,                      Nr.:  
☐ Zeichnungen,                      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen

sieh B iblatt



**VI. Bestimmte angeführte Unterlagen**

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE-A-42 29 183 (BASF)  
D2: US-A-5 290 902 (Jacobs et al.)

1. Dokument D2 beschreibt die Herstellung Isocyanuratgruppen-haltiger Polyisocyanate, wobei IPDI in Gegenwart eines aliphatischen Alkohols teilweise trimerisiert wird (s. D2, Sp. 16/17, Ansprüche 1-4 und 7-9 sowie Sp. 9/10, Polyisocyanate 1 bis 6). Die zu verwendenden Alkohole schließen Verbindungen wie Cyclohexanol, 'Bu-subst. Cyclohexanol oder cyclohexyl-subst. Butanol ein (vgl. D2, Sp. 6/Z. 5-9). Es wird darüber hinaus auf die Beschichtungen bzw. Beschichtungsmittel gemäß den Beispielen 5, 10 und 11 des Dokuments D2 verwiesen; vgl. insbes. Sp. 13/14, Tabelle 4 und 5, Sp. 15/Tabelle 6.

Der Gegenstand der Ansprüche 1 und 5 der vorliegenden Anmeldung unterscheidet sich von dem in D2 offenbarten dadurch, daß spezielle Monoalkohol- und Diisocyanat-Komponenten innerhalb der in D2 genannten gewählt werden. Überdies wird das Mengenverhältnis so gewählt daß die Anteile der jeweiligen Komponenten innerhalb der beanspruchten Bereiche liegen.

Der beanspruchte Gegenstand erscheint daher neu, Artikel 33(2) PCT.

Gleiches gilt aus den genannten Unterschieden auch für Beschichtungsmittel, Beschichtungen oder Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, bei denen Mischungen entsprechend vorliegendem Anspruch 1 zur Anwendung kommen (vgl. Ansprüche 7 bis 9).

2. Das mit vorliegender Anmeldung (Ansprüche 1 und 5) zu lösende Problem ist in





der Bereitstellung von Isocyanat-Mischungen (Härtern) mit verbesserten Eigenschaften, z.B. die Verarbeitbarkeit oder Gebrauchseigenschaften betreffend, zu sehen.

Wie aus den Beispielen (z.B. anhand der jeweiligen Viskositäten der erhaltenen Produkte) zu ersehen, wurde diese Aufgabe durch Verwendung der in Anspruch 1 definierten Mischungen gelöst; vgl. S. 9/Beispiel A.2 (NCO-Komponente auf Basis von IPDI alleine) gegenüber S. 11/Tabelle 1, Beispiel 4 (NCO-Komponente auf Basis von HDI alleine, beide Komponenten jeweils mit den gleichen Anteilen des Monoalkohols).

Anhand des vorliegenden Standes der Technik war für den Fachmann auf dem Lacksektor keine Anregung gegeben, die ihn zur Modifikation der Isocyanat-Komponente (Erhöhung des Allophanat- und gleichzeitige Erniedrigung des Isocyanuratanteils) veranlassen konnte.

Das Vorhandensein einer erfinderischen Tätigkeit scheint daher für die Ansprüche 1, 5 und 7-9 gegeben (Art. 33(3) PCT).

3. Die Ansprüche 2-4 und 6 sind von den Ansprüchen oder abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

#### **Zu Punkt VI**

##### **Bestimmte angeführte Unterlagen**

##### **Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)**

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
US-A-5 789 519	04.08.98	12.04.96	--

#### **Zu Punkt VIII**

##### **Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- (1) Das Merkmal des Anspruchs 10, betreffend die flächige Auftragung der Beschich-



tungszusammensetzung binnen 12 Stunden, wird in der Beschreibung nicht genannt. Der Anspruch wird daher nicht, wie in Artikel 6 PCT vorgeschrieben, von der Beschreibung gestützt.

- (2) Die Beschreibung steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.
- Insbesondere enthält die Beschreibung Ausführungsbeispiele, die nicht unter die vorliegenden Ansprüche fallen. Dieser Widerspruch zwischen den Ansprüchen und der Beschreibung führt zu Zweifeln bezüglich des Gegenstandes des Schutzbegehrens, weshalb die Ansprüche nicht klar sind (Artikel 6 PCT).



14 18 01 00

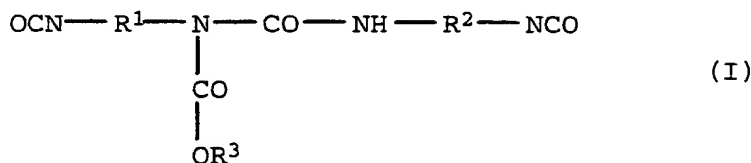
# Patentansprüche

## 1. Mischungen enthaltend

5

- Diisocyanate der Formel (I),

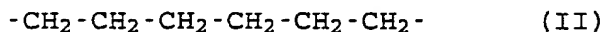
10



in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

15

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : beide Reste ein Rest der Formel (II)

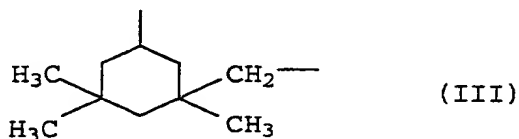


20

(Diisocyanate Ia)

ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



30

(Diisocyanate Ib)

$\text{R}^3$ : - ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

35

- ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder

45

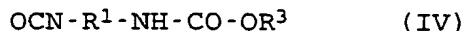


15

einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist

- Urethane der Formel (IV)

5



in der die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  die folgende Bedeutung haben können:

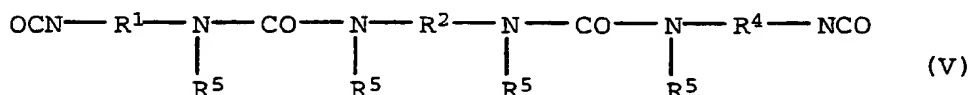
10

$\text{R}^1$  ein Rest der Formel (II) oder (III)

$\text{R}^3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),

15



20

in der die Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  die folgende Bedeutung haben können:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  die für  $\text{R}^1$  in Formel (I) angegebene Bedeutung,

25

$\text{R}^5$  2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI

30



sind, wobei die Reste  $\text{R}^5$  mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit  $\text{R}^2$  getrennt sind und

35

- Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat (Monoisocyanurate VII),

40

wobei das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10 beträgt.

45

2. Diisocyanate nach Anspruch 1, bei denen der Rest  $\text{R}^3$  von einem Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon abgeleitet ist.





16

3. Mischungen nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil an Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat weniger als 0,5 Gew.-% beträgt.
- 5 4. Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) 10 bis 100 Gew.-% ausmacht.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (i) Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem
- 15 - 5 oder 6 gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauer-
- 20 stoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder
- 25 - C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkyl-
- 30 rest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylen-einheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morphinrest, wobei die beiden letztgenannten Reste über das
- 35 N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden sind,
- wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1,5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,
- 40 (ii) den Katalysator deaktiviert und
- (iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.
- 45 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung so lange durchführt, bis das erhaltene Umsetzungsprodukt nach der Entfernung von noch gegebenenfalls vor-



14 18.01.00  
17

handenem nicht umgesetzten Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat eine Viskosität von 100 bis 10000 mPas, gemessen nach ISO 3219, Anhang B aufweist.

- 5 7. Zwei-Komponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt (A-Komponente), sowie eine Mischung nach Anspruch 1 (I) (B-Komponente).
- 10 8. Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- eine Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9 durch Vermischung der Komponenten (A) und (B) herstellt und
  - die Beschichtungszusammensetzung innerhalb von 12 h nach deren Herstellung auf einen Gegenstand flächig aufträgt.
9. Beschichtete Gegenstände hergestellt nach Anspruch 8.

20

25

30

35

40

45



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :

C08G 18/78, C09D 175/04, C08G 18/79,  
18/80

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36455

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

22. Juli 1999 (22.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/08383

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Dezember 1998  
(18.12.98)

(30) Prioritätsdaten:  
198 01 322.1 16. Januar 1998 (16.01.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-  
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd  
[DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen (DE).  
RENN, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Mecken-  
heim (DE). MOHRHARDT, Günter [DE/DE]; Verdistrasse  
19, D-67346 Speyer (DE). BÖCK, Harald [DE/DE]; Re-  
hbachstrasse 42, D-67141 Neuhofen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;  
D-67056 Ludwigshafen (DE).

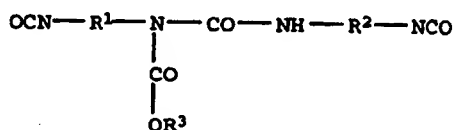
(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

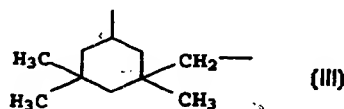
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: DIISOCYANATES WITH ALLOPHANATE GROUPS DERIVED FROM ALICYCLIC ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: DIISOCYANATE MIT ALLOPHANATGRUPPEN ABGELEITET VON ALICYCLISCHEN ALKOHOLEN



(I)



(III)

# (57) Abstract

The invention relates to diisocyanates of formula (I) in which the radicals have the following meanings: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: both radicals are a radical of formula (II) -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (diisocyanates Ia); one radical is a radical of formula (II) and the other radical is a radical of formula (III) (diisocyanates Ib); both radicals are a radical of formula (III) (diisocyanates Ic); R<sup>3</sup> is a 5 or 6 linked cycloalkyl radical in which up to 3 hydrogen atoms can be substituted by C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radicals and one or two methylene units can be substituted by an oxygen atom and/or by a tertiary nitrogen atom which additionally carries a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radical. R<sup>3</sup> can also be a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radical in which a hydrogen atom is substituted by a 5 or 6 linked cycloalkyl radical in which up to 3 hydrogen atoms can be substituted by C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radicals and one or two methylene units can be substituted by an oxygen atom and/or by a tertiary nitrogen atom, said atom additionally carrying a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radical, and R<sup>3</sup> is a pyrrolidone radical or a morpholine radical, whereby, with regard to both last-named radicals, the N-atom is bonded on the alkyl radical.

(57) Zusammenfassung

Diisocyanate der Formel (I), in der die Reste die folgende Bedeutung haben: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: beide Reste ein Rest der Formel (II) -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (Diisocyanate Ia), ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ib), beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic), R<sup>3</sup>: ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5- oder 6-gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

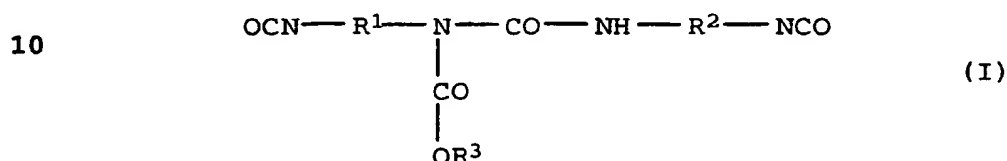
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet von alicyclischen Alkoholen

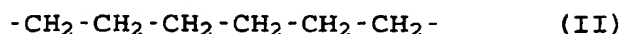
## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)



15 in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : beide Reste ein Rest der Formel (II)

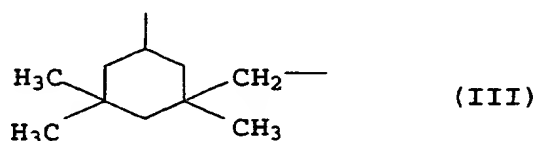


20

(Diisocyanate Ia)

ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



30

(Diisocyanate Ib)

beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic).

35  $\text{R}^3$ : ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morphinrest, wobei bei den beiden

45

letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung Isocyanat-Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Isocyanate enthalten. Beschichtungsverfahren, bei denen diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel eingesetzt werden sowie die nach diesen Verfahren hergestellten beschichteten Gegenstände.

- 10 Vernetzende Polyisocyanate und Bindemittelkomponenten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sind z.B. in Form von 2-K-Lacken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, S. 540 bis 561). Diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel enthalten  
15 als Bindemittel beispielsweise ein polymeres Polyol und als Vernetzerkomponente (Härter) eine Verbindung mit mehreren freien Isocyanatgruppen.

Die Gebrauchseigenschaften von Lacken, deren polymere Bindemittel  
20 mit den Isocyanaten vernetzt wurden, sind gegenüber Systemen mit niedermolekularen Bindemitteln deutlich verbessert. Dies betrifft insbesondere Gebrauchseigenschaften wie

- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie  
25 Zug, Dehnung, Schlägen oder Abrieb
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z.B. in Form von Wasserdampf) und verdünnten Chemikalien
- 30 - Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen.

35 Es wird erwartet, daß die Härter nicht nur den ausgehärteten Lacken die vorgenannten Gebrauchseigenschaften verleihen, sondern auch die verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Lacke vor deren Auftrag verbessert oder zumindest möglichst wenig beeinträchtigt.

40

Damit die Lacke problemlos mit üblichen Verfahren, z.B. durch Aufsprühen auf die zu beschichtende Oberfläche, aufgetragen werden können, sollen die Lacke eine begrenzte Viskosität aufweisen. Lacke auf Basis von 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln enthalten  
45 deshalb üblicherweise Lösungsmittel. Der hohe Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet jedoch Probleme, da die Verarbeiter der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergreifen müssen, um zu ver-



meiden, daß die Lösungsmittel, die beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, in die Atmosphäre gelangen. Es wurden deshalb Härter gesucht, die die Viskosität der Bindemittel-haltigen Komponente möglichst wenig erhöhen oder sogar besser noch er-  
5 niedrigen. Selbstverständlich dürfen diese Härter selbst bei Raumtemperatur keine nennenswerte Flüchtigkeit aufweisen, wie dies bei handelsüblichen monomeren Isocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat der Fall ist.

- 10 Weiterhin sollen die 2-Komponenten-Beschichtungsmittel nach der Applikation möglichst rasch aushärten, so daß die beschichteten Gegenstände nach dem Auftrag rasch weiterverarbeitet oder benutzt werden können.
- 15 Polyisocyanate, die Allophanat- und Biuretgruppen enthalten, sind beispielsweise aus der EP-A-496208, 524501 und 566037 bekannt und werden dort für den Einsatz als Härter in 2-Komponenten-Beschichtungssystemen empfohlen. Als Aufbaukomponenten kommen aliphatische Monoalkohole und alle üblichen Isocyanate in Betracht. Die  
20 Aufbaukomponenten aus der Gruppe der cyclischen Monoalkohole bzw. Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat finden sich in diesen Schriften lediglich im Rahmen von Aufzählungen der geeigneten Isocyanat- und Alkoholkomponenten, die in Form von Listen zusammengefaßt sind. Wie aus dem experimentellen Teil dieser  
25 Schriften hervorgeht, liegt der Schwerpunkt auf Polyisocyanaten mit Allophanat- und Biuretgruppen, die sich von nicht-cyclischen Alkoholen ableiten.

- Die aus diesen Alkoholen abgeleiteten Allophanate weisen insbesondere den Nachteil auf, daß die damit hergestellten 2-K-Beschichtungssysteme relativ langsam aushärten und auch nach vollständiger Aushärtung eine für manche Anwendungszwecke noch zu geringe Oberflächenhärte aufweisen.
- 30

- 35 Aus der DE-A-4229183 sind Urethangruppen- und Isocyanuratgruppenhaltige Polyisocyanate mit niedriger Viskosität bekannt. Zu deren Herstellung werden z.B. cycloaliphatische Alkohole wie Cyclohexanol mit einem Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats zum entsprechenden Urethan umgesetzt.

- 40 Die Eigenschaften der dort offenbarten Härter befriedigen zwar meist die üblichen Anforderungen, die bezüglich der verarbeitungstechnischen Eigenschaften der unausgehärteten flüssigen Lacksysteme, die diese Härter enthalten, und der Gebrauchseigenschaften der mit den Lacken hergestellten Beschichtungen gestellt werden. Bezüglich der Viskosität der Lacksysteme, deren Aushärtungsgeschwindigkeit sowie der Härte der damit hergestellten
- 45

Beschichtungen erscheinen die Härter allerdings noch verbesserungsbedürftig.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen der Formel 5 (I), Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Verbindungen enthalten sowie Gegenstände, die mit diesen 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln beschichtet sind, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Diisocyanate der Formel (I) leiten sich bevorzugt von Alkoholen wie Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon ab.

15 Im allgemeinen lassen sich diese Diisocyanate herstellen, indem man

(i) Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem

20

- 5 oder 6 gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

25

- einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden ist,

30

35

wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1.5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

40

(ii) den Katalysator deaktiviert und

45 (iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.

30. JULI 1999

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

22 July 1999 (22.07.99)

Applicant's or agent's file reference

0050/048714

## IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/EP98/08383 ✓

International filing date (day/month/year)

18 December 1998 (18.12.98) ✓

Priority date (day/month/year)

16 January 1998 (16.01.98) ✓

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

EP,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 22 July 1999 (22.07.99) under No. WO 99/36455

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

J. Zahra

Telephone No. (41-22) 338.83.38

Wey



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU


To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
D-67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 March 1999 (09.03.99)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0050/048714	
International application No. PCT/EP98/08383	International filing date (day/month/year) 18 December 1998 (18.12.98)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 16 January 1998 (16.01.98)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
16 Janu 1998 (16.01.98)	198 01 322.1	DE	24 Febr 1999 (24.02.99)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Céline Faust   Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



Das molare Mischungsverhältnis der HDI/IPDI-Mischungen liegt bevorzugt bei 0,1:1 bis 10:1.

Die Umsetzung kann beispielsweise auf die Weise vorgenommen werden, wie sie in der EP-A-524501 beschrieben ist.

Als Katalysatoren dienen beispielsweise quartäre Ammoniumsalze, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat.

10 Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 150°C durchgeführt.

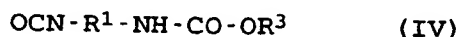
Die Reaktion wird beendet, indem man die Reaktionsmischung abkühlt und den Katalysator entfernt, thermisch zersetzt oder ein  
15 geeignetes Mittel zusetzt, das den Katalysator deaktiviert. Hierzu sind beispielsweise Säuren wie p-Toluolsulfonsäuren, Dibutylphosphat oder Di-(2-Ethylhexyl)phosphat geeignet.

Nach Beendigung der Reaktion destilliert man im allgemeinen unum-  
20 gesetztes Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, bevorzugt bis zu einem Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-%, ab.

Das Umsetzungsprodukt, das im wesentlichen frei von Isophorondiisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat ist, weist im allgemeinen  
25 eine Viskosität von 100 bis 10000, bevorzugt von 150 bis 6000 mPas, gemessen nach ISO 3219, auf.

Nach diesem Verfahren erhält man im allgemeinen Mischungen, in denen neben den Diisocyanaten (Ia), (Ib) und/oder (Ic),  
30

- Urethane der Formel (IV)

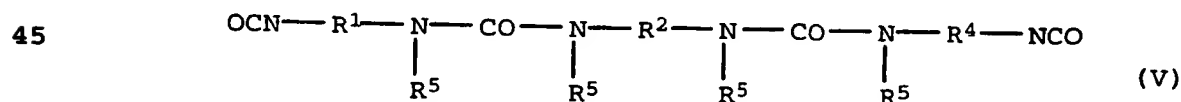


35 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup> ein Rest der Formel (II) oder (III),

40 R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),



in der die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die folgende Bedeutung haben können:

- 5  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  die für  $R^1$  Formel (I) angegebene Bedeutung,  
 $R^5$  2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI



10 sind, wobei die Reste  $R^5$  mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit  $R^2$  getrennt sind und

- Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat, enthalten sein können.

In diesen Mischungen beträgt im allgemeinen

- 20 - der Anteil der Summe der Diisocyanate (Ia), (Ib) und (Ic) 5 bis 100 Gew.-%  
- der Anteil der Urethane der Formel (IV) 0 bis 20 Gew.-%,  
25 - der Anteil der Diisocyanate der Formel (V) 0 bis 30 Gew.-% und  
- der Anteil der Isocyanurate, aufgebaut aus je 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat 0 bis 65 Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10.

- 35 Die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) macht bevorzugt 10 bis 100 Gew.-% aus.

Aus diesen Mischungen lassen sich, falls gewünscht, die erfindungsgemäßen Diisocyanate einfach durch bekannte Trennmethode  
40 wie die Gelpermeationschromatographie isolieren. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht erforderlich, sofern diese Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), in Form der vorgenannten Mischungen als Vernetzer in 2-Komponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln eingesetzt  
45 werden.



Die Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic) und die vorgenannten Mischungen, die diese Diisocyanate enthalten, eignen sich insbesondere als B-Komponente bei der Herstellung von 2-Komponenten-Beschichtungsmassen, die als A-Komponente eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt, bevorzugt ein hydroxyfunktionelles Polymer (A), enthalten.

Bei den hydroxyfunktionellen Polymeren (A) handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl-(meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z.B. sogenannte Jeffamine, d.h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Neben den vorstehend aufgeführten A- und B-Komponenten können in den 2-Komponenten-Beschichtungsmittel weiterhin sonstige Polyisocyanate und Verbindungen mit gegenüber Polyisocyanaten reaktions-

fähigen Gruppen enthalten sein, wie sie üblicherweise in Zweikomponenten-Beschichtungsmassen vorhanden sind.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis, gebildet aus der Summe  
5 der Isocyanatgruppen in den B-Komponenten gegenüber der Summe der mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente (A) 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,7:1 bis 1,3:1. ganz besonders bevorzugt 1:1.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können weiterhin noch organische Lösemittel, z.B. Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon enthalten. Mit  
Lösemittel wird die zur Verarbeitung, d.h. zum Auftragen auf Substrate, gewünschte niedrige Viskosität der Beschichtungsmasse  
15 eingestellt.

Die Beschichtungsmassen können natürlich weitere, in der Beschichtungstechnologie übliche Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel etc. enthalten.

20 Sie können weiterhin Katalysatoren für die Urethanbildung, z.B. Dibutylzinndilaurat, enthalten.

Die Herstellung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel kann in bekannter Weise erfolgen. Gewöhnlich werden die A- und die B-Komponente vor dem Auftrag der Beschichtungsmittel auf ein Substrat gemischt. Die Vermischung erfolgt üblicherweise 0 bis 8 h vor dem Auftrag. Mit Lösungsmittel kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

30 Die Polyurethanbeschichtungsmittel können in üblicher Weise durch Spritzen, Gießen, Walzen, Streichen, Rakeln etc. auf Substrate flächig aufgebracht werden.

35 Die Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere für Werkstücke mit Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen oder Glas.

Die gemäß diesen Verfahren beschichteten Gegenstände weisen eine  
40 Oberfläche mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer hohen Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit auf. Diese Eigenschaften werden mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln schon nach besonders kurzer Härungszeit erreicht.

## Experimenteller Teil

## A. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate

5

## A.1 Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate aus HDI und Monoalkoholen, sowie Vergleichsbeispiele

- 10 Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat
- 15 zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomeren HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.
- 20 Der HDI-Restmonomergehalt lag danach unter 0,2 Gew.%.

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

## 25 A.2 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus IPDI und Cyclohexanol

- 6 mol IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1,2 mol (20 mol%) Cyclohexanol zugesetzt. Man erwärmte die
- 30 Mischung auf 70°C, gab 800 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des in A.1 genannten Katalysators zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 27 Gew.% durch Zugabe von 1000 Gew.ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)phosphat. Das
- 35 Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomeren IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.

- Das feste Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 15,4 % und
- 40 einen Erweichungspunkt bei 43°C.

## A.3 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus einer IPDI-HDI-Mischung und Cyclohexanol

- 45 Eine Mischung aus 4 mol HDI und 1,5 mol IPDI wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und mit 1,1 mol (20 mol%) Cyclohexanol versetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C,

- gab 650 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 31 Gew.% durch Zugabe von
- 5 800 Gew ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomeren IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.
- 10 Das Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 17,1 % und eine Viskosität bei 25°C von 4310 mPas.

B. Herstellung und Prüfung von Klarlacken aus den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten

- 15 Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate wurden exemplarisch mit einem hydroxifunktionellen Acrylatharz (Lumitol® H 136, BASF) sowie verschiedenen Polyisocyanathärtern (Vergleichslack 1: Basonat® HI 100, BASF, Vergleichslack 12: Allophanat auf Basis HDI mit 20 mol% Ethylhexanol) entsprechend den stöchiometrischen OH/NCO-Verhältnissen gemischt und bei Bedarf zur Beschleunigung der Aushärtung mit Dibutylzinndilaurat (DBTL, Merck) katalysiert. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. Die Verarbeitungszeiten der Lacke wurden anhand der Katalysatordosierung so eingestellt, daß
- 20 Trocknungszeiten von ca. 1 h erreicht wurden. Mit einem Filmziehrahmen wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden 7 Tage unter Normklima gehärtet. Die Festgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt.

- Die mit den erfindungsgemäßen Vernetzern hergestellten Lacke weisen gegenüber einem Standardisocyanat (Lack-Nr.1 Vergl.) verbesserte Lackfestgehalte, bzw. einen geringeren Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) auf. Das bedeutet, daß man, um Lacke mit gleicher Viskosität zu erhalten, im Fall der mit den erfindungsgemäßen Isocyanaten hergestellten Lacke weniger Lösungsmittel benötigt.
- 35

- 40 Gegenüber einem aus nicht-cycloaliphatischen Alkoholen aufgebauten Allophanat weisen die erfindungsgemäßen Lacke eine deutlich höhere Anfangs- und Endhärte auf (vgl. Tab. 4, Lack-Nr. 12 (Vergleichsvers.) mit den erfindungsgemäßen Lacken). Bei Verwendung von N-Alkyl-Hydroxypiperidin erübrigt
- 45

sich zudem der Zusatz eines Katalysators zur Aushärtung der Beschichtungsmittel.

Alle Lacke zeigen darüber hinaus eine gute Flexibilität, Haftung sowie eine gute Kratzbeständigkeit.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte aus HDI und Monoalkoholen

Versuch Nr.	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol %)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.%)	NCO-Gehalt nach Destillation (Gew.%)	Viskosität bei 25°C (mPas)
1	Cyclohexanol	5	40,2	20,7	1220
2	Cyclohexanol	10	36,9	19,5	1120
3	Cyclohexanol	15	35,7	18,3	890
4	Cyclohexanol	20	34,1	17,4	770
5	Cyclopentanol	5	40,1	21,0	980
6	Cyclopentanol	10	38,2	19,8	660
7	Cyclopentanol	15	36,8	18,3	610
8	Cyclopentanol	20	34,6	17,1	650
9	Cyclohexan-methanol	20	35,8	16,0	360
10	Cyclopentan-methanol	20	35,0	18,6	560
11	3,3,5-Trimethylcyclohexan	10	36,2	18,3	1830
12	3,3,5-Trimethylcyclohexan	20	32,2	15,9	1620
13	Menthol	20	34,6	14,5	1330
14	Norborneol	10	35,8	19,0	1810
15	Norborneol	20	33,0	16,9	1320
16	N-Methyl-4-hydroxypiperidin	10	36,0	12,9	1320
17	N-Methyl-4-hydroxypiperidin	20	29,0	10,0	3340
18	4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin	5	39,1	18,3	4550
19	4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin	20	28,1	15,3	3580
20	N-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon	20	32,3	16,2	2020
21(Vergleich)	n-Butanol	20	33,5	18,3	273
22(Vergleich)	2-Ethylhexanol	20	31,2	16,5	343

Tabelle 2: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik

5	Lackzusammensetzung							
	Lack	1(Vgl.)	2	3	4	5	6	7
	Polyisocyanat (Tab.1)	HI 100	5	6	7	1	2	3
	Alkohol	—	Cyclopentanol			Cyclohexanol		
	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136
10	% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Lackhärte							
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]							
	nach 5h	20	16	17	17	25	20	20
	7d RT+15h 60°C	143	139	142	144	141	140	141
15	Flüchtige organische Bestandteile							
	VOC g/l	512	498	485	485	505	496	486

Tabelle 3: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik

20	Lackzusammensetzung					
	Lack	1(Vgl.)	8	9	10	
	Polyisocyanat (Tab.1)	HI 100	11	14	16	
	Alkohol	—	3,3,5-Tri-methylcyclohexan	Norbornol	N-Methyl-4-hydroxy-piperidin	
	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136	
25	% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	—	
	Lackhärte					
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]					
	nach 5h	20	13	13	111	
	7d RT+15h 60°C	143	144	140	130	
35	Flüchtige organische Bestandteile					
	VOC g/l	512	495	492	477	

1) fest auf fest

40

45

Tabelle 4: Verbesserte Trocknungszeiten gegenüber niederviskosen Produkten nach Stand der Technik (vergleichbare VOC-Werte)

5	Lackzusammensetzung				
	Lack	12(Vgl.)	13	14	15
	Polyisocyanat (Tab.1)	22	4	19	17
	Alkohol	2-Ethylhexanol	Cyclohexanol	N-(2-Hydroxyethyl)morpholin	N-Methyl-4-hydroxypiperidin
10	Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136
	% DBTL f.a.f.	0,1	0,1	0,1	—
15	Lackhärte				
	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]				
	nach 5h	10	18	25	112
	7d RT+15h 60°C	117	136	135	135
20	Flüchtige organische Bestandteile				
	VOC [g/l]	477	476	494	475

Lumitol H 136: Festgehalt = 70 %, OHZ = 135

Basonat HI 100: HDI-Polyisocyanat, Viskosität ca. 3000 mPas,

Festgehalt = 100 %, NCO = 22 %

25

30

35

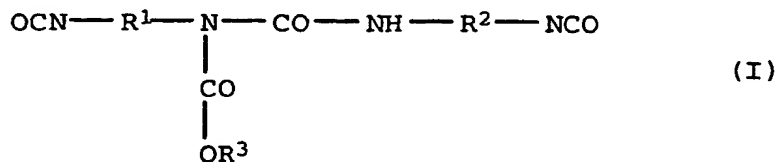
40

45

## Patentansprüche

1. Diisocyanate der Formel (I),

5

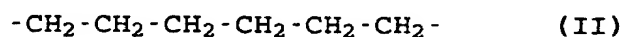


10

in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2$ : beide Reste ein Rest der Formel (II)

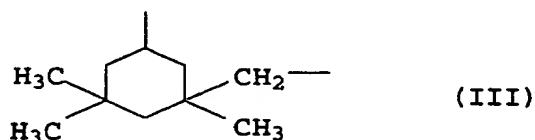
15



(Diisocyanate Ia)

20 ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



(Diisocyanate Ib)

30 beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic),

$\text{R}^3$ : - ein 5 oder 6 gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

35

- ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylreste und ein oder zwei Methylenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder

40

45

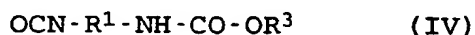


einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

2. Diisocyanate nach Anspruch 1, bei denen der Rest R<sup>3</sup> von einem Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon abgeleitet ist.

3. Mischungen enthaltend

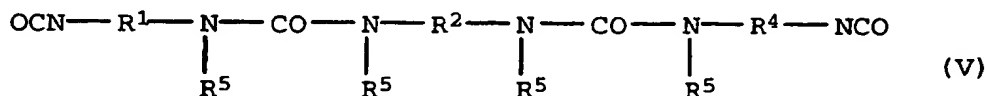
- Diisocyanate (Ia), (Ib) und/oder (Ic),
- Urethane der Formel (IV)



in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup> ein Rest der Formel (II) oder (III)  
 R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),



in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> die für R<sup>1</sup> in Formel (I) angegebene Bedeutung,

R<sup>5</sup> 2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI



sind, wobei die Reste R<sup>5</sup> mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit R<sup>2</sup> getrennt sind und

- Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat (Monoisocyanurate VII).
- 5 4. Mischungen nach Anspruch 3, wobei das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10 beträgt.
- 10 5. Mischungen nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Anteil an Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat weniger als 0,5 Gew.-% beträgt.
- 15 6. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 5, wobei die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) 10 bis 100 Gew.-% ausmacht.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (i) Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem
- 25 - 5 oder 6 gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder
- 30 - C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6 gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morpholinrest, wobei die beiden letztgenannten Reste über das N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden sind,

wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1,5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

5 (ii) den Katalysator deaktiviert und

(iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
10 die Umsetzung so lange durchführt, bis das erhaltene Umsetzungsprodukt nach der Entfernung von noch gegebenenfalls vorhandenem nicht umgesetzten Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat eine Viskosität von 100 bis 10000 mPas, gemessen nach ISO 3219, Anhang B aufweist.

15 9. Zwei-Komponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt (A-Komponente), sowie eine Verbindung der Formel (I) (B-Komponente).

20 10. Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 25 - eine Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9 durch Vermischung der Komponenten (A) und (B) herstellt und
- die Beschichtungszusammensetzung innerhalb von 12 h nach deren Herstellung auf einen Gegenstand flächig aufträgt.

30 11. Beschichtete Gegenstände hergestellt nach Anspruch 10.

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 98/08383

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/78 C09D175/04 C08G18/79 C08G18/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 5 789 519 A (SLACK WILLIAM E ET AL) 4 August 1998 see column 1, line 46 - column 6, line 18 see examples 9-11; table 1 see claims 1,2,4,21 ---	1-4,7,9, 10
A	EP 0 535 483 A (MILES INC) 7 April 1993 see page 2, column 2, line 49 - page 5, column 7, line 6 see example 1 see claims 1,5,10 ---	1,3,7-9
A	US 5 290 902 A (JACOBS PATRICIA B ET AL) 1 March 1994 see column 2, line 50 - column 8, line 17 see examples 1,2,5 see claims 1-3,13 ---	1,3,7,9
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 1999

Date of mailing of the international search report

26/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/08383

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 42 29 183 A (BASF AG) 3 March 1994  cited in the application  see page 3, line 23 - page 4, line 59  see example XI; table II  see claims 1,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/08383

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5789519 A	04-08-1998	CA 2187124 A	13-10-1997
EP 0535483 A	07-04-1993	CA 2097373 A	01-12-1994
		DE 69210932 D	27-06-1996
		ES 2087386 T	16-07-1996
		US 5444146 A	22-08-1994
		DE 69210932 T	02-10-1996
US 5290902 A	01-03-1994	CA 2125237 A	23-12-1994
DE 4229183 A	03-03-1994	AT 151791 T	15-05-1997
		CA 2105325 A	03-03-1994
		DE 59306163 D	22-05-1997
		DK 585835 T	20-05-1997
		EP 0585835 A	09-03-1994
		ES 2099875 T	01-06-1997
		JP 6157709 A	07-06-1994
		US 5369207 A	29-11-1994
		ZA 9306431 A	01-03-1995





## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08G18/78 C09D175/04 C08G18/79 C08G18/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	US 5 789 519 A (SLACK WILLIAM E ET AL) 4. August 1998 siehe Spalte 1, Zeile 46 - Spalte 6, Zeile 18 siehe Beispiele 9-11; Tabelle 1 siehe Ansprüche 1,2,4,21 ---	1-4,7,9, 10
A	EP 0 535 483 A (MILES INC) 7. April 1993 siehe Seite 2, Spalte 2, Zeile 49 - Seite 5, Spalte 7, Zeile 6 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1,5,10 ---	1,3,7-9
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 290 902 A (JACOBS PATRICIA B ET AL) 1. März 1994 siehe Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 8, Zeile 17 siehe Beispiele 1,2,5 siehe Ansprüche 1-3,13 -----	1,3,7,9
A	DE 42 29 183 A (BASF AG) 3. März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 4, Zeile 59 siehe Beispiel XI; Tabelle II siehe Ansprüche 1,3 -----	1-3

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08383

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5789519	A	04-08-1998	CA	2187124 A	13-10-1997
EP 0535483	A	07-04-1993	CA	2097373 A	01-12-1994
			DE	69210932 D	27-06-1996
			ES	2087386 T	16-07-1996
			US	5444146 A	22-08-1994
			DE	69210932 T	02-10-1996
US 5290902	A	01-03-1994	CA	2125237 A	23-12-1994
DE 4229183	A	03-03-1994	AT	151791 T	15-05-1997
			CA	2105325 A	03-03-1994
			DE	59306163 D	22-05-1997
			DK	585835 T	20-05-1997
			EP	0585835 A	09-03-1994
			ES	2099875 T	01-06-1997
			JP	6157709 A	07-06-1994
			US	5369207 A	29-11-1994
			ZA	9306431 A	01-03-1995

